حذف پاراکلروفنل از محلول‌های آبی با استفاده از پوست بلوط اصلاح شده با اسید سولفوریک: بررسی سینتیک و ایزوترم جذب

حاتم گودینی[1]، فاطمه طاهری*[2]، بهرام کمره‌ئی[2]، پروین مصطفایی[2]، صدیقه سعیدی[2]

[1] گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

[2] گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، خرم‌آباد، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹٤/۲/۲۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹٤/۶/۲۵

چکیده

زمینه و هدف: حضور پاراکلروفنل در محیط زیست به دلیل سمیت بالا، سرطان‌زایی و جهش زا بودن، ایجاد بوی قوی و پایداری در محیط زیست به عنوان آلاینده دارای تقدم می‌باشد. هدف از این مطالعه ارزیابی حذف پاراکلروفنل از محلول‌های آبی با استفاده از پوست بلوط اصلاح شده توسط اسیدسولفوریک می‌باشد.

مواد و روش‌ها: این پژوهش یک مطالعه تجربی بوده و از پوست بلوط از جنس *Quercus persica* گونه ایرانی به عنوان جاذب استفاده شده است. اثر پارامترهای pH، زمان تماس، دوز جاذب و غلظت اولیه پاراکلروفنل بر روی جذب به صورت آزمایش‌های ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های جاذب خام و اصلاح شده با اسید سولفوریک توسط اسپکتروسکوپی FTIR، تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی(SEM) و پراش اشعه ایکس(XRD) بررسی گردید. مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و سینتیک درجه اول و دوم کاذب برای بررسی تطابق داده‌های تجربی بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج آزمایش نشان داد که کارایی حذف پاراکلروفنل با افزایش زمان تماس و دوز جاذب ارتباط مستقیم و با افزایش pH و غلظت اولیه پاراکلروفنل رابطه معکوس دارد. حداکثر ظرفیت جذب پاراکلروفنل توسط جاذب اصلاح شده با اسیدسولفوریک ۳/۳۳ mg/g و حداکثر راندمان حذف پاراکلروفنل به میزان ۸۷ درصد در pH برابر ٤ به‌دست آمد. جذب پاراکلروفنل با مدل ایزوترمی فروندلیچ (R^2 >۰/۹۲) و سینتیک درجه دوم کاذب با (R^2 >۰/۹٤) تطابق بیشتری داشت.

نتیجه‌گیری: این مطالعه نشان داد که پوست بلوط اصلاح شده با اسید سولفوریک کارایی نسبتاً مناسبی در حذف پاراکلروفنل دارد. با توجه به این‌که پوست بلوط ماده ای زائد است، استفاده از این جاذب می‌تواند در حذف آلاینده پاراکلروفنل از فاضلاب مفید باشد.

کلمات کلیدی: پاراکلروفنل، پوست بلوط، اسیدسولفوریک، ایزوترم، سینتیک.

* گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، خرم‌آباد، ایران

ایمیل: F.Taheri9185@yahoo.com - **شماره تماس**: ۰۹۱۲۸۰۹۵۱۰۵

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.319]

مقدمه

با پیشرفت صنایع، آلودگی آب‌ها به عنوان مشکلی جدی برای کشورهای در حال توسعه شناخته می‌شوند. کلروفنل‌ها ترکیبات سمی، خطرناک (با یک تا پنج اتم کلر) و از مشتقات فنل هستند که به طور معمول در فاضلاب به عنوان آلاینده پایدار یا غیر قابل تجزیه زیستی شناخته می‌شوند[۱،۲]. در غلظت‌های حدود mg/L ۰/۱ دارای اثرات قابل توجهی بر روی آب آشامیدنی می‌باشند[۲]. در بین کلروفنل‌های مختلف، پاراکلروفنل به دلیل سمیت بالا، سرطان‌زا و جهش‌زا بودن، انتشار بوی قوی و پایداری در محیط زیست به عنوان آلاینده‌های اولویت دار در لیست آژانس حفاظت محیط زیست امریکا(EPA) قرار گرفته است[۳]. پاراکلروفنل معمولا در علف‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها و مواد خام مورد استفاده در ساخت دارو و صنایع رنگرزی مشاهده می‌شود[۴،۶]. در سال‌های اخیر، حضور پاراکلروفنل و ساختارهای مشابه آن در محیط زیست به دلیل سمی بودن و اثرات ناسازگارش در حال تبدیل شدن به یک نگرانی بزرگ می‌باشد[۷،۸]. روش‌های مختلفی برای حذف ایمن کلروفنل‌ها از محلول‌های آبی مانند تجزیه زیستی[۹]، اکسیداسیون الکتروشیمیایی[۱۰]، تخریب سونو شیمیایی[۱۱]، و روش فتوکاتالیستی[۱۲] وجود دارد. در بین این روش‌ها، فرآیند جذب توسط کربن فعال در مقایسه با سایر روش‌های فیزیکی و شیمیایی که پرهزینه بوده و محصولات جانبی خطرناک تولید می کنند، یک روش موثر برای حذف آلاینده‌های فنلی از فاضلاب می‌باشد[۱۳]. علاوه بر این، امکان بازیافت جاذب و جذب شونده توسط این روش وجود دارد[۱۴]. کربن فعال به دلیل دارا بودن ساختار متخلخل، ظرفیت جذب مناسبی برای حذف پاراکلروفنل ایجاد می‌کند، به همین دلیل توجه خاصی در توسعه جاذب‌های فعال کم هزینه حاصل از محصولات جانبی فعالیت‌های کشاورزی، ایجاد شده است[۱۴،۱۵]. تاکنون مطالعات زیادی در مورد استفاده از جاذب‌های غیر مرسوم و کم‌هزینه شامل مواد طبیعی به‌خصوص ضایعات کشاورزی مثل الیاف خرما، سبوس برنج، کاه جو و گندم، همچنین خاک، بنتونیت، کائولینیت و ماسه برای حذف آلاینده‌های آلی و غیرآلی انجام گرفته است[۱۸-۱۲]. در ارتباط با استفاده از زایدات کشاورزی برای حذف آلاینده‌ها، تحقیقات زیادی صورت گرفته است. بلوط با نام علمی *Quercus* بومی منطقه غرب کشور و عمدتاً در رشته کوه‌های زاگرس و در خاک‌های پررس مرطوب رشد می‌کند. پوسته بلوط در صورت عدم استفاده دور ریخته می‌شود. بنابراین استفاده از کربن فعال این گیاه برای حذف پاراکلروفنل، می‌تواند مفید باشد. به منظور افزایش قابلیت جذب، ایجاد خواص جدید یا بهبود برخی خواص جاذب‌ها، عمل فعال سازی و اصلاح آن‌ها به روش‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. در این زمینه اصلاح با اسید، افزایش سطح ویژه جاذب و به دنبال آن افزایش ظرفیت جذب را نشان داده است[۱۷]. در این پژوهش، از پوست بلوط اصلاح شده توسط اسید سولفوریک جهت حذف آلاینده پاراکلروفنل از محلول های آبی استفاده گردید. در این مطالعه که به صورت ناپیوسته انجام شد، اثر متغیرهای زمان ماند، pH، دوز جاذب و غلظت پاراکلروفنل در فرآیند جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین سینتیک درجه اول و دوم کاذب و ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد موردنیاز

در این مطالعه تجربی، نمونه‌های پوست بلوط به عنوان ماده جاذب از استان لرستان جمع‌آوری شد. کلیه مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت Merck آلمان خریداری شد. محلول استوک ۱

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.319]

گرم بر لیتر پاراکلروفنل، از اضافه کردن یک گرم آلاینده در یک لیتر آب مقطر تهیه شد. در طول آزمایش‌ها، غلظت پاراکلروفنل در حداکثر طول موج ۵۰۰nm توسط اسپکتروفتومتر UV-visible(مدل PG Instrument Limited) بر اساس منحنی کالیبراسیون خطی طراحی شده اندازه‌گیری شد. pH محلول به وسیله اضافه کردن NaOH یا H_2SO_4 ۰/۱ مولار با استفاده از pHمتر مدل 50-pp-sartorious تنظیم گردید. برای هم زدن نمونه‌ها و جاذب، از همزن مغناطیسی مدل VELP-SCIENTIFIC استفاده شد. در تمامی مراحل آزمایش، از آب مقطر (دو بار تقطیر) برای آماده‌سازی محلول‌ها استفاده شد.

تهیه و آماده سازی جاذب

ابتدا جداسازی پوسته بیرونی میوه‌های بلوط (*Quercus persica* گونه ایرانی) انجام گرفت. پوسته‌های جدا شده در محیط آزمایشگاهی، چندین بار با آب مقطر برای حذف ناخالصی‌های موجود شسته شد. سپس به مدت ۲٤ ساعت در ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک گردید. سپس مواد خشک شده خرد و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد در کوره قرار گرفت تا تولید خاکستر کربنه نماید. خاکستر تولید شده به مدت ۲٤ ساعت در۵۰۰ cc اسید سولفوریک ۱ نرمال در محیط آزمایشگاهی غوطه‌ور گردید. سپس خاکستر فعال شده توسط آب مقطر برای حذف باقی مانده اسید تا رسیدن به pH خنثی، شسته شد و با دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد برای مدت ۱۲ ساعت کاملا خشک گردید. بعد از طی زمان مورد نظر، مواد به‌وسیله هاون خرد گردید و توسط الک استانداردASTM با مش٤۰ جداسازی گردید و به عنوان کربن فعال اصلاح شده استفاده شد[۹].

تعیین مشخصات پوست میوه بلوط

بررسی تعیین ریخت‌شناسی سطح جاذب قبل و بعد از فرآیند جذب با استفاده از میکروسکوپ الکترونیکی رویشی مدل Jeol Model Jsm-T330 آزمایش SEM انجام گرفت. تعیین گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب با روش پراش اشعه ایکس توسط دستگاه FTIR bruker; Model Tensor 27 انجام و تعیین ساختار سطح جاذب توسط دستگاه SERON Model ALS 2300C صورت گرفت.

انجام آزمایش‌ها

آزمایش‌های جذب به منظور بررسی اثر پارامترهای pH (۱۰-۲)، غلظت آلاینده (mg/L ۵۰- ۱۰) و دوز جاذب (g/L۳٦ -٦) در یک زمان تماس متغیر (٦۰- ۰ دقیقه) بر روی درصد حذف پاراکلروفنل توسط کربن فعال اصلاح شده توسط اسید سولفوریک حاصل از پوست بلوط از طریق آزمایش‌های ناپیوسته صورت گرفت. کلیه آزمایش‌ها در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی گراد) انجام شد. آزمایش‌ها به صورت کاربرد جاذب در غلظت‌های mg/L ۵۰-۱۰ از پاراکلروفنل در cc ۱۰۰ و اختلاط توسط همزن مغناطیسی انجام گرفت. پس از عمل اختلاط، سوسپانسیون توسط کاغذ صافی (µm۰/٤۵) برای آنالیز بعدی غلظت پاراکلروفنل صاف گردید. معرف‌های مورد نظر اضافه گردید و pH، در محدوده خنثی تنظیم شد. سوسپانسیون حاصله به مدت ۱۵ دقیقه به حالت سکون نگه داشته شد و سپس جذب آن توسط اسپکتروفتومتر UV-visible قرائت گردید. پاراکلروفنل موجود در نمونه، به واسطه واکنش ٤-آمینو آنتی پیرین در حضور فروسیانید پتاسیم به عنوان سوبسترای تولید کننده رنگ تعیین شد و مقادیر جذب پاراکلروفنل تعیین شد[۲]. تولید رنگ در این طول موج، به طور مستقیم با غلظت ترکیبات پاراکلروفنل در محلول تناسب دارد[۱۷]. ایزوترم‌های جذب در مدت زمان تماس ۱۲ ساعت با غلظت پاراکلروفنل بین mg/L ۵۰- ۱۰ ، pH برابر ٤ و دوز جاذبg/L ۱۵در نظر گرفته شد و در انتها، غلظت باقیمانده پاراکلروفنل مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. آزمایش‌ها به صورت سه بار تکرار انجام گرفت و میانگین نتایج محاسبه گردید.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.319]

پارامترهای جذب شامل سینتیک و ایزوترم به وسیله غلظت باقیمانده پاراکلروفنل تعیین شد. از رابطه ۱، جهت تعیین راندمان حذف پاراکلروفنل استفاده گردید.

رابطه (۱)

$$\text{Log } q_e = \text{Log } k_f + \frac{1}{n}(\text{Log } C_e)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه پاراکلروفنل(mg/L) ، C_t غلظت پس از زمان t (mg/L) می‌باشد.

از رابطه ۲ جهت تعیین ظرفیت جذب پاراکلروفنل استفاده گردید.

رابطه (۲)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)\, V}{M}$$

که q_e ظرفیت جذب پاراکلروفنل (mg/g)، C_0 غلظت اولیه پاراکلروفنل (mg/L)، C_e غلظت معادل پاراکلروفنل، V(L) و M(g) به ترتیب حجم (2،203) جرم جاذب می‌باشد.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.203}\right) t$$

برای تعیین pH_{zpc} جاذب، از نمک NaCl ۰/۰۱ مولار استفاده گردید[18]. برای این منظور، g ۰/۱ از جاذب به ۳۰ میلی-لیتر محلول نمک اضافه شد. pH محلول در گستره ۱۲-۲ توسط NaOH و H_2SO_4 ۰/۱ نرمال تنظیم گردید. سپس نمونه‌ها آماده شده برای مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ rpm در دمای ۲۵ درجه قرار داده شد. اختلاف بین pH اولیه و نهایی، به عنوان pH نقطه ایزوالکتریک معرفی شد. جاذب در pH کمتر از pH_{zpc} دارای بار مثبت و بالاتر از آن دارای بار منفی می‌باشد[19]. به منظور تعیین ایزوترم جذب از شکل خطی مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده گردید. شکل خطی مدل لانگمویر با استفاده از رابطه ۳ بیان می‌شود.

رابطه (۳)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C_e$$

با ترسیم $\frac{Ce}{qe}$ بر روی محور y نسبت به غلظت در نقطه تعادل یعنی C_e بر روی محور x، خط مستقیمی حاصل خواهد شد که دارای شیب 1/n و عرض از مبدا 1/ab است.

شکل خطی رابطه فروندلیچ نیز با استفاده رابطه ٤ بیان‌می‌شود.

رابطه (٤)

$$\text{حذف}\,(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) \times 100$$

با ترسیم مقادیر $\log q_e$ بر روی محور y نسبت به مقادیر $\log c_e$ بر روی محور x، خط مستقیمی حاصل خواهد شد که دارای شیب 1/n و عرض از مبدا $\log k_f$ است.

فرآیند جذب در مطالعات سینتیکی خطی است. سرعت واکنش شیمیایی به وسیله سینتیک شیمیایی بیان می‌شود. رابطه خطی سینتیک درجه یک کاذب، عموما به صورت رابطه ۵ ارائه می‌شود.

رابطه (۵)

همچنین رابطه خطی سینتیک درجه دوم کاذب به صورت رابطه ٦ بیان می شود.

رابطه (٦)

در سینتیک درجه اول و درجه دوم کاذب، پارامترهای k_1 و k_2 (ضریب ثابت، 1/min) و q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل(mg/g) هستند. سینتیک درجه یک از رسم منحنی log (qe-qt) در مقابل t محاسبه می‌شود. سینتیک درجه دو از رسم t/qt در مقابل t محاسبه می‌شود[7].

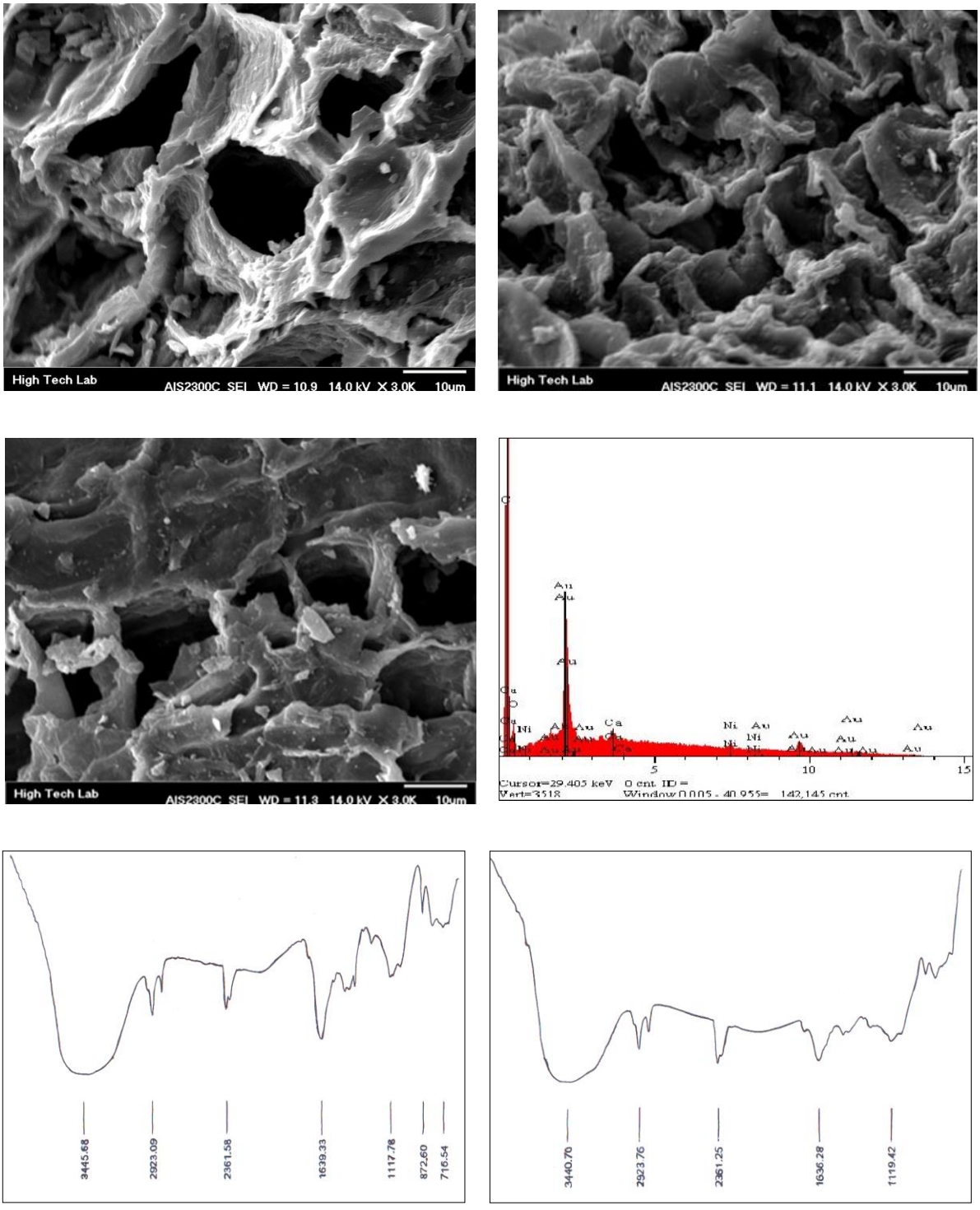
یافته‌ها

ویژگی‌های جاذب اصلاح شده حاصل از پوست بلوط در شکل ۱ نشان داده شده است. اسکن میکروسکوپ الکترونی (SEM) با بزرگنمایی ۳۰۰۰، برای کربن جاذب حاصل از پوست میوه بلوط در شکل ۱ (الف، ب و ج) نشان داده شده‌است. همان‌طورکه از شکل مشهود است، بعد از استفاده از پوست بلوط

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.319]

به عنوان جاذب، سطحی از آن توسط پاراکلروفنل پوشانیده می‌شود و تغییرات محسوسی در سطح آن قابل‌مشاهده‌است.



شکل ۱: ویژگی‌های جاذب حاصل از پوست بلوط: (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی قبل از اصلاح با اسید سولفوریک، (ب) بعد از اصلاح با اسید سولفوریک، (ج) بعد از جذب پاراکلروفنل بر روی جاذب حاصل از پوست بلوط اصلاح شده،(د) آنالیز EDX جاذب اصلاح شده، (ه). آنالیز FTIR قبل از

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.319]

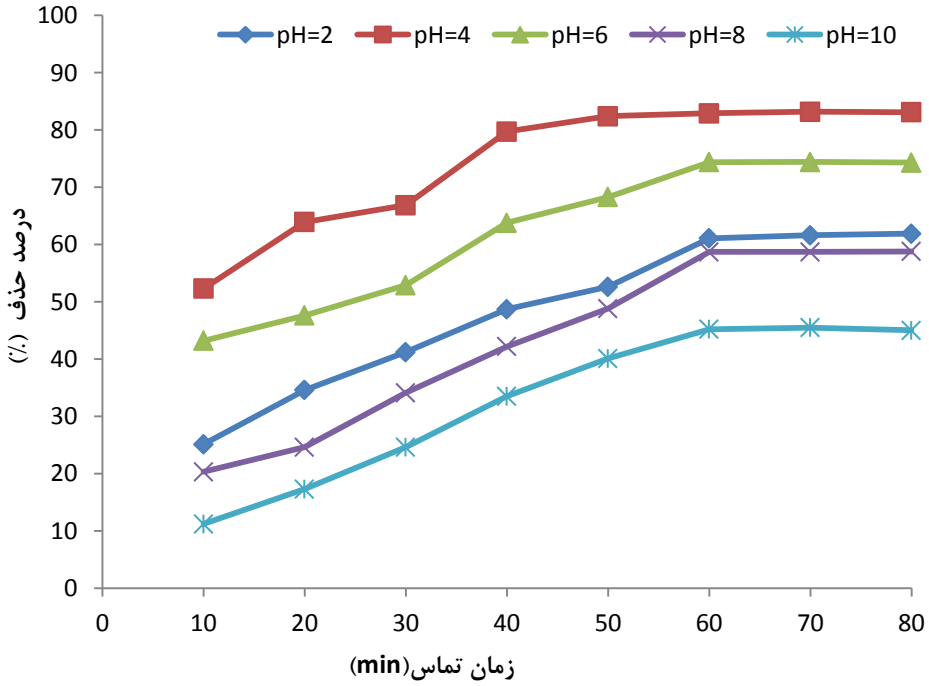
جذب، (و) بعد از جذب.

آنالیز EDX جاذب حاصل از پوست میوه بلوط در شکل ۱ (د) آورده شده است. در شکل مربوطه، با توجه به پیک‌های ثبت شده بیشترین عنصر تشکیل‌دهنده جاذب، مربوط به کربن، کلسیم و اکسیژن می‌باشد. جهت شناسایی گروه‌های عاملی موجود برسطح جاذب، آنالیز FTIR جاذب انجام شد که نمودار آن در قبل و بعد از فرآیند جذب در شکل ۱ (ه، و) قابل مشاهده است. گروه‌های عاملی روی جاذب پوست میوه بلوط شامل گروه‌های کربوکسیلیک اسیدها، الکل‌ها، آلکن‌ها، کتن‌ها، هیدروکسیدهای فنلی و استرها می‌باشند[۱۹]. به نظر می‌رسد تغییرات جدید پیک موجود در نقاط ۸۷۲ و $^{-1}$ cm ۷۱۶ احتمالاً به دلیل جذب کلروفنل در سطح جاذب باشد.

شکل ۲، نتایج مربوط به اثر pH در یک زمان ماند متغیر در فاصله ۶۰-۰ دقیقه را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج حاصله بیشترین راندمان حذف مربوط به pH برابر ٤ و زمان ٦٠ دقیقه می‌باشد. لذا این مقدار pH، به عنوان pH مناسب انتخاب گردید. pH_{zpc} نیز برابر ۵/۹ تعیین گردیده است.

شکل۳، نتایج مربوط به اثر غلظت اولیه پاراکلروفنل در میزان حذف آن را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت آلاینده از ۱۰ mg/L به ۵۰ mg/L، راندمان حذف به حالت تعادل نزدیک می‌شود و افزایش می‌یابد.

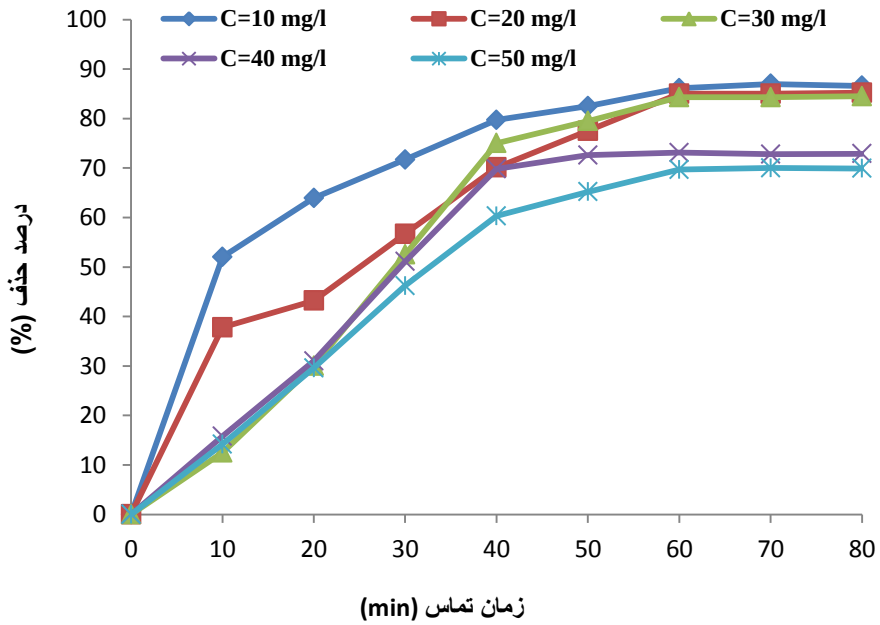
شکل ٤، نتایج تاثیر مقدار ماده جاذب استفاده شده در میزان حذف و ظرفیت جذب پاراکلروفنل را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار جاذب از ٦ گرم تا ۲۱ گرم، میزان حذف پاراکلروفنل افزایش می‌یابد و با افزایش مقدار جاذب به بیش از ۲۱ گرم میزان حذف افزایش قابل ملاحظه‌ای نداشته است و به مقدار تعادل نزدیک می‌شود .



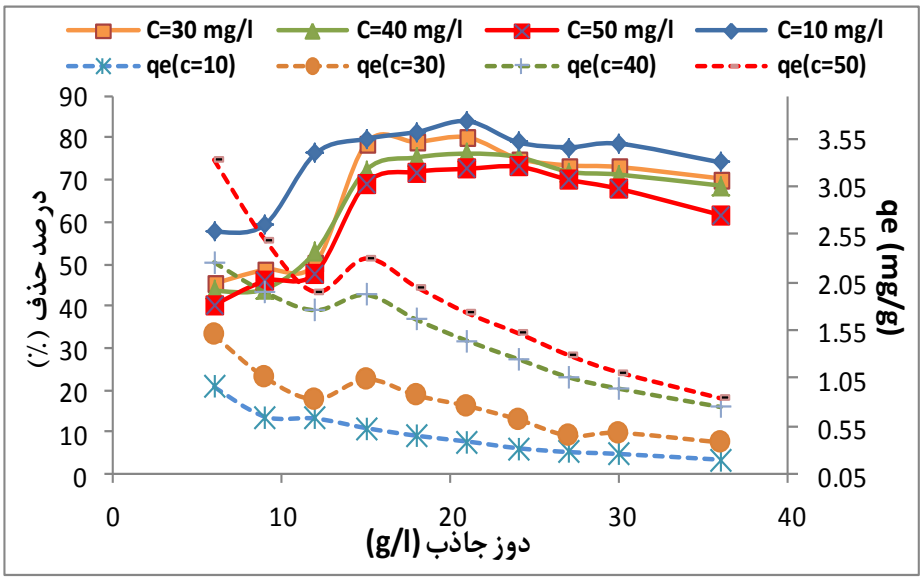
[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.319]

شکل ۲: تاثیرpH در راندمان حذف پاراکلروفنل توسط جاذب حاصل از پوست میوه بلوط (غلظت پاراکلروفنل ۱۰ mg/L و دوز جاذب ۱۵ g/L)



شکل۳: تأثیرغلظت اولیه پاراکلروفنل (۴۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر) بر راندمان حذف پاراکلروفنل با جاذب حاصل از پوست میوه بلوط(pH=٤، غلظت جاذب ۱۵گرم بر لیتر و زمان ماند ٦۰ دقیقه).

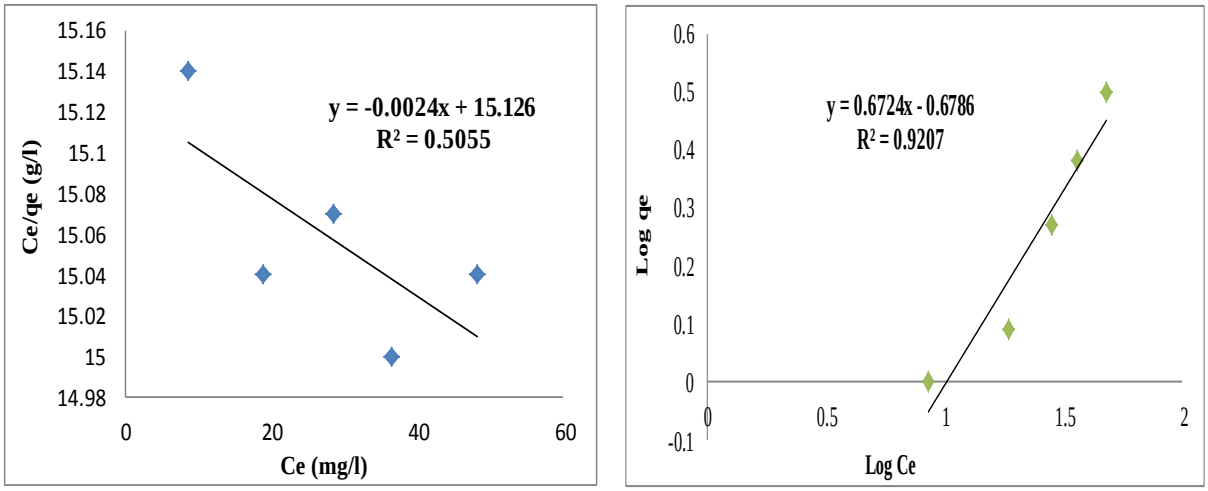


شکل٤: تاثیر دوز جاذب بر راندمان و ظرفیت جذب درحذف غلظت‌های مختلف پاراکلروفنل (pH=٤، غلظت اولیه ۵۰-۱۰ mg/L و زمان تماس ٦۰ دقیقه)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

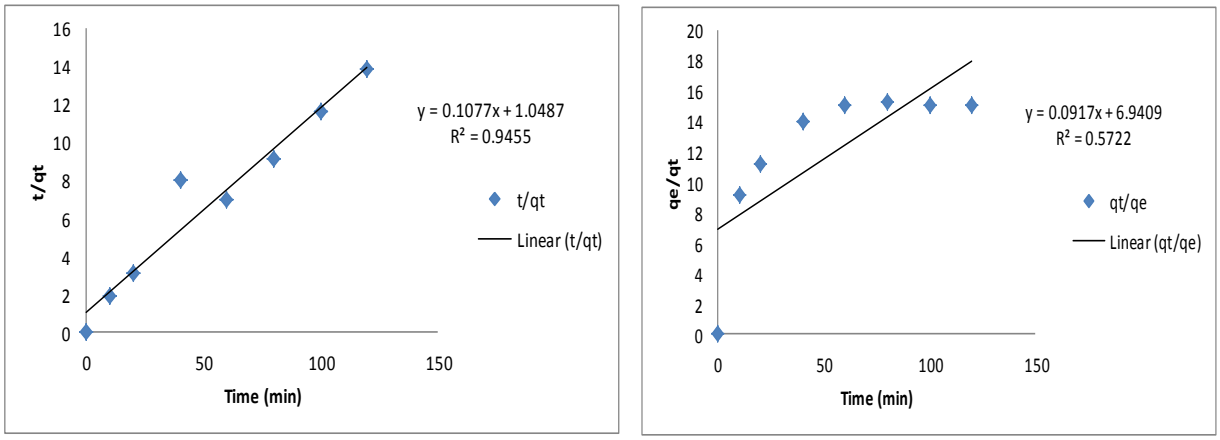
[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.319]

شکل ۵، ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمـویر را بـرای کـربن جاذب حاصل از پوست بلوط اصلاح شده را نشان می‌دهـد. بـا توجه به مقدار R^2 > ۰/۹۲ داده‌هـا تطـابق بیشـتری بـا ایزوتـرم فروندلیچ دارند.



الف ب

شکل ۵: الف) ایزوترم فروندلیچ (الف) و ایزوترم لانگمویر (ب) برای جاذب حاصل از پوست بلوط اصلاح شده در حذف پاراکلروفنل.



الف ب

شکل۶: سینتیک درجه اول (الف) و سینتیک درجه دوم کاذب (ب) برای جاذب حاصل از پوست بلوط اصلاح شده در حذف پاراکلروفنل.

شـکل ٦، سـینتیک درجـه اول و دوم کـاذب بـرای جـاذب حاصل از پوست میوه بلوط اصلاح شده را نشـان مـی‌دهـد. بـا توجه به مقـدار R^2>۰/۹٤ داده هـا تطـابق بیشـتری بـا سـینتیک درجه دوم کاذب دارند.

بحث

مطالعه ریخت‌شناسی جاذب پوست میوه بلوط نشان داد که جاذب مذکور دارای تخلخل بسیار ریز بوده و ساختار متخلخل جاذب با انجام فرآیند جذب تغییر می‌یابد. دلیل وجود تخلخـل

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.319]

بسیار ریز در ساختار کربن فعال حاصل از پوست میوه بلوط وجود مواد سلولزی در ساختمان آن است[19]. گروه‌های عاملی در طیف‌سنجی FT-IR مشخص شد. احتمالا پاراکلروفنل از طریق واکنش با گروه‌های فعال مانند: الکل، آلدئید، کتون‌ها، هیدروکسیدهای فنلی و استرها که از ترکیبات تشکیل دهنده لیگنین، تانن، سلولز و همی‌سلولز هستند، جذب می‌شود. تجزیه و تحلیل طیفی قبل و بعد از جذب پاراکلروفنل توسط جاذب نشان دهنده تغییر در گروه‌های آمینه می‌باشد. بعد از جذب، پیک مربوط به گروه آمین $^{-1}$٤/٩٨cm- تغییر کرد و تغییر شدت در گروه OH^- مشاهده شد. همچنین بعد از جذب، گروه‌های C-H، C=C، کربوکسیلیک اسیدها، گروه‌های اتر و الکل تغییر کرده‌اند و افزایش شدت در گروه‌های اتر و الکل بعد از جذب مشاهده گردید. بنابراین گروه‌های عاملی، احتمالاً نشان دهنده اتصال پاراکلروفنل به جاذب حاصل از میوه بلوط و جذب توسط آن می‌باشد. به هر حال تغییرات وضعیت پیک‌ها و شدت آن‌ها مشاهده شد، ولی مقدار و شدت آن‌ها ضعیف بود. این پدیده نشان دهنده این است که احتمالا تبادل یون بیش از پدیده رسوب و ته‌نشست در فرآیند جذب نقش داشته است[19,20]. دلیل راندمان بالا در pH های اسیدی، پروتونه شدن سایت‌های فعال (کربوکسیلیک و الکل) و افزایش دانسیته بار بر روی جاذب می‌باشد. دلیل افزایش بار مثبت را می‌توان با pH_{zpc} توجیه نمود. pH_{zpc} نشان دهنده نقطه‌ای است که در آن بار در سطح ماده جاذب صفر است و در pH های بالاتر از آن سطح ماده جاذب دارای بار منفی بوده و در پایین‌تر از آن سطح جاذب دارای بار مثبت می‌باشد[21]. در این مطالعه، pH_{zpc} جاذب حاصل از پوست میوه بلوط برابر با ٥/٩ تعیین گردید. بنابراین در pH کمتر از ٥/٩، پتانسیل بار بر روی سطح جاذب مثبت است به همین دلیل در pH کمتر از ٥/٩ پاراکلروفنل که ماهیت آنیونی (pk_a=٩/٤) دارد، به واسطه نیروی الکترواستاتیک جذب بارهای مثبت تولیدی بر روی جاذب خواهد شد. همچنین با افزایش pH، تعداد بارهای منفی افزایش یافته و با توجه به ماهیت آنیونی پاراکلروفنل جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده کاهش یافته و با افزایش دافعه الکترواستاتیکی راندمان جذب کاهش می‌یابد[22,23]. دلیل دیگر حذف پاراکلروفنل به‌وسیله جاذب پوست میوه بلوط احتمالا تشکیل باندهای هیدروژنی بین هیدروژن پاراکلروفنل و هیدروژن گروه‌های عاملی سطح جاذب می‌باشد[24].

در سطح جاذب کمپلکس الکترون دهنده-گیرنده تشکیل می‌شود، به‌طوری‌که اکسیژن گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب به عنوان دهنده الکترون و پاراکلروفنل به عنوان گیرنده الکترون عمل می‌کند[25]. واکنش بین حلقه آروماتیک پاراکلروفنل و الکترون‌های لایه در ساختار جاذب می‌تواند باعث انتقال بار و نیروی الکترواستاتیک شود[26].

در نهایت گروه‌های عاملی از طریق تشکیل پیوندهای شیمیایی و هیدروژنی در حذف پاراکلروفنل به‌وسیله جاذب پوست بلوط نقش دارند[27]. نتایج بررسی‌ها نشان داد که میزان حذف پاراکلروفنل تابع غلظت اولیه آن است. دلیل کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه پاراکلروفنل را می‌توان این‌گونه بیان کرد که تعداد مکان‌های فعال جذب در سطح جاذب برای آلاینده کاهش می‌یابد، علت این امر، پر شدن و اشباع ظرفیت جذب و عدم کارایی آن در غلظت‌های بالاتر می‌باشد. نتایج به دست آمده با مطالعات غنی‌زاده، اعظم و همکاران مطابقت دارد[28,29]. در خصوص تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف، نتایج نشان داد که با افزایش زمان، ظرفیت جذب افزایش یافته و با افزایش زمان تماس تا زمان تعادل به حداکثر مقدار خود رسیده و بعد از این مدت مقدار جذب ثابت مانده است. این افزایش راندمان به این دلیل است که در زمان‌های پایین‌تر، محل‌های خالی بیشتری در دسترس آلاینده بوده و امکان تماس آلاینده با محل‌های خالی موجود در جاذب بیشتر بوده است. در صورتی‌که با افزایش زمان، این مکان‌ها توسط آلاینده اشغال شده تا جایی‌که در زمان تعادل، راندمان حذف به‌صورت عدد ثابتی به‌دست آمد[30,31]. همچنین با افزایش

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.319]

دوز جاذب راندمان حذف پاراکلروفنل افزایش می‌یابد و در میزان جاذب ۲۱ گرم به حداکثر میزان خود می‌رسد که به علت افزایش سطح فعال در جذب است. چنین نتایجی توسط بذرافشان و همکارانش نیز تایید شده است. آنها گزارش کردند که هر چند افزایش دوز جاذب باعث افزایش راندمان حذف آلاینده می‌گردد، اما به دلیل غیر اشباع ماندن برخی از نقاط فعال موجود در سطح جاذب میزان جذب در واحد جرم جاذب کاهش یافته است که این نتایج با یافته‌های مطالعه حاضر مطابقت دارد[۳۲]. همچنین با افزایش دوز جاذب به بیش از ۲۱ گرم کارایی جذب کاهش می‌یابد. دلیل این موضوع می‌تواند هم‌پوشانی شدن ذرات جاذب و به عبارتی کلوخه شدن جاذب و در نتیجه کاهش سطح موثر جاذب برای جذب پاراکلروفنل باشد[۳۳]. در مطالعات مربوط به جذب، تعیین ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب از اهمیت بالایی برخوردار است. در این مطالعه، مشخصه‌های مرتبط با ایزوترم جذب پاراکلروفنل بر روی جاذب مورد نظر تعیین گردید. اگر در ایزوترم فروندلیچ ضریب n در محدوده ۱ تا ۱۰ باشد، از نظر ایزوترمی جذب آلاینده بر روی جاذب مطلوب است. 1/n مقیاسی از شدت جذب می‌باشد. نتایج 1/n نشان می‌دهد که اگر نتیجه صفر شود واکنش برگشت‌ناپذیر، اگر نتیجه بین صفر تا یک باشد ایزوترم مطلوب و اگر بزرگتر از یک باشد، نامطلوب است[۳٤]. در مطالعه حاضر مقدار n با توجه به رابطه خط، بالاتر از ۱ به‌دست آمده است و 1/n، بزرگتر از صفر می‌باشد. بنابراین مقدار 1/n در این محدوده، نشان‌دهنده جذب بهتر و تشکیل پیوند نسبتا قوی بین جاذب و مولکول جذب‌شونده است و جذب صورت گرفته دارای ویژگی‌های مطلوبی است. از این‌رو، براساس مدل ایزوترم فروندلیچ جذب آلاینده بر روی جاذب پوست میوه بلوط مطلوب می‌باشد و به عبارتی از مدل فروندلیچ تبعیت می‌کند. در مطالعه حاضر، ظرفیت جذب برای پاراکلروفنل برروی جاذب پوست میوه بلوط ۱۰/۱۰mg/g تعیین شد. داده‌های ایزوترم جذب، نشان می‌دهد که جذب پاراکلروفنل از مدل فروندلیچ با R^2>۰/۹۲ پیروی می‌کند. در این مطالعه، سینتیک‌های درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که از نتایج مربوطه مشخص است، با توجه به مقدار ضریب رگرسیون (R^2>۰/۹٤) سینتیک درجه دوم کاذب، جذب پاراکلروفنل بر روی پوست میوه بلوط با مدل سینتیک درجه دوم کاذب هم‌خوانی بیشتری داشت.

نتیجه‌گیری

نتایج نشان دادکه راندمان جذب پاراکلروفنل با افزایش زمان تماس، کاهش غلظت اولیه پاراکلروفنل و افزایش دوز جاذب تا مقدار مشخص افزایش می‌یابد. حداکثر حذف پاراکلروفنل به میزان ۸۷ درصد در pH برابر٤ به‌دست آمد. نتایج نشان داد که جذب در زمان ٦۰ min به تعادل می‌رسد. جذب پاراکلروفنل بر روی جاذب مورد مطالعه، از ایزوترم فروندلیچ و سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند. با توجه به دسترسی فراوان به این ماده و پتانسیل مناسبی که این جاذب در حذف آلاینده پاراکلروفنل داشته، لذا استفاده از پوست میوه بلوط در تصفیه فاضلاب حاوی پاراکلروفنل می‌تواند مفید باشد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه با عنوان بررسی حذف پاراکلروفنل از محلول‌های آبی با استفاده از پوست میوه بلوط اصلاح شده با اسید سولفوریک: بررسی سینتیک و ایزوترم جذب در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۳ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی و درمانی لرستان اجرا شده است. بدینوسیله، از همکاری کارشناسان و مسئولین آزمایشگاه‌های تحقیقاتی دانشکده بهداشت و سایر عزیزان کمال تشکر و قدردانی می گردد.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.319]

منابع

1. Nguyen AT, Juang RS. Photocatalytic degradation of p-chlorophenol by hybrid H_2O_2 and TiO_2 in aqueous suspensions under UV irradiation. J Environ Manage 2015;147: 271-7.
2. Domínguez-Vargas JR, Navarro-Rodríguez JA, Heredia JBd, et al. Removal of chlorophenols in aqueous solution by carbon black low-cost adsorbents. Equilibrium study and influence of operation conditions. J Hazard Mater 2009;169(1-3): 302-8.
3. Ahmed MJ, Theydan SK. Adsorption of p-chlorophenol onto microporous activated carbon from Albizia lebbeck seed pods by one-step microwave assisted activation. J Anal Appl Pyrol 2013;100: 253-60.
4. Sze MFF, McKay G. Enhanced mitigation of para-chlorophenol using stratified activated carbon adsorption columns. Water Res 2012;46(3): 700-10.
5. Ai Z, Yang P, Lu X. Degradation of 4-chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes. Chemosphere 2005;60(6): 824-7.
6. Pera-Titus M, Garcıa-Molina V, Banos MA, et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. Appl Catal B Environ 2004;47(4): 219-56.
7. Sarkar M, Acharya P. Use of fly ash for the removal of phenol and its analoguesfrom contaminated water. Waste Manage 2006;26(6): 559-70.
8. Li J-M, Meng X-G, Hu C-W, et al. Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan. Bioresource Technol 2009;100(3): 1168-73.
9. Monsalvo V, Mohedano A, Casas J, et al. Cometabolic biodegradation of 4-chlorophenol by sequencing batch reactors at different temperatures. Bioresource Technol 2009;100: 4572-8.
10. Can˜ izares P, Lobato J, Paz R, et al. Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. Water Res 2005;39(12): 2687-703.
11. Hamdaoui O, Naffrechoux E. Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media. Ultrasonics Sonochem 2008;15(6): 981-7.
12. Satuf M, Brandi R, Cassano A, et al. Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. Catal Today 2007;129(1-2): 110-7.
13. Sze M, McKay G. An adsorption diffusion model for removal of para-chlorophenol by activated carbon derived from bituminous coal. Environ Pollut 2010;158(5):1669-74.
14. Zhanga B, Lia F, Wub T, et al. Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions using nanographite. Colloid Surf A 2015;464(5): 78-88.
15. Tan I, Ahmad A, Hameed B. Fixed-bed adsorption performance of oil palm shell-based activated carbon for removal of 2,4,6-trichlorophenol. Bioresource Technol 2009;100(3): 1494-6.
16. Malakootian M, Mansoorian HJ, Yari A. Removal of reactive dyes from aqueous solutions by a non-conventional and low cost agricultural waste: adsorption on ash of Aloe Vera plant. Iranian J Health Safety Environ 2014;1(3): 117-25.
17. Benki YE, Can MF, Turan M, et al. Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. Water Res 2005;39(2-3): 487-93.
18. Cengiz S, Tanrikulu F, Aksu S. An alternative source of adsorbent for the removal of dyes from textile waters: Posidonia oceanica (L). Chem Eng J 2012;189-190: 32-40.
19. Ghaedi M, Khajesharifi H, Yadkuria AH, et al. Cadmium hydroxide nanowire loaded on activated carbon as efficient adsorbent for removal of Bromocresol Green. Spectrochim Acta A 2012;86: 62-8.
20. DíazGómez-Treviño A, Martínez-Miranda V, Solache-Ríos M. Removal of remazol yellow from aqueous solutions by unmodified and stabilized iron modified clay. Appl Clay Sci 2013;80-81: 219-25.
21. Nadavala SK, Swayampakula K, Boddu VM, et al. Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan–calcium alginate blended beads. J Hazard Mater 2009;162(1): 482-9.
22. Wang L, Zhang J, Wanga A. Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. Colloid Surf A 2008;322(1-3): 47-53.
23. Sheikh Mohammadi A, Sardar M. The removal of Penicillin G from aqueous solutions using chestnut shell modified with H_2SO_4: Isotherm and kinetic study. Iran J Health Environ 2013;5(4): 497-505 [In persian].
24. Almeida C, Debacher N, Downs A, et al. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. J Colloid Interf Sci 2009;332(1): 46–53.
25. Radaei A, Alavi Moghadam S, Arami M. The Study of the Adsorption of Reactive Blue 19 Dye by Activated Carbon from Pomegranate Residue. J Water Wastewater 2012;4: 27-37[In persian]
26. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J Am Chem Soc 1918;40: 1361-403.
27. Maghsoudi M, Ghaedi M, Zinali A, et al. Artificial neural network (ANN) method for modeling of sunset yellow dye adsorption using zinc oxide nanorods loaded on activated carbon: Kinetic and isotherm study. Spectrochim Acta A 2015;134: 1-9.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.319]

28. Chaari I, Feki M, Medhioub M, et al. Adsorption of a textile dye "Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)" from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock. J Hazard Mater 2009;172(2-3): 1623-8.

29. Amin N. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. J Hazard Mater 2009;165(1-3): 52-6.

30.Kul A, Koyuncu H. Adsorption of Pb (II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. J Hazard Mater 2010;179(1-3): 332-9.

31. Jimenez M, Gonzalez M, Cid A. Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution. Colloid Surface A 2005;254(1-3): 107-14.

32. Ho Y. Review of second-order models for adsorption systems. J Hazard Mater 2006;136(3): 681-9.

33. Nourmoradi H, Nikaeen M, Khiadani M. Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. Chem Eng J 2012;191: 341-8.

34. Jourvand M, Khorramabadi GS, Omidi-khaniabadi Y, et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions using modified clay. J Bas Res Med Sci 2015;2(1): 32-41.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.319]

Removal of P-chloro Phenol from Aqueous Solutions Using Chestnut Shell Modified by Sulfuric Acid: Study of Adsorption Kinetic and Isotherm

Hatam Godini[1], Fatemeh Taheri[*2], Bahram Kamarehie[2], Parvin Mostafaei[2], Seddigheh Saeedi[2]

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Lorestan University of Medical Sciences, Khorramabad, Iran

E-mail: F.Taheri9185@yahoo.com

Received: 17 May 2015 ; Accepted: 16 Sep 2015

ABSTRACT

Background: Present of p-chloro phenol in the environment due to high toxicity, mutagenic and carcinogenic effects, powerful odor production and stability in the environment caused to be categorized as priority pollutants. The aim of this study was to investigate the removal of p-chloro phenol from aqueous solution using chestnut shell modified by sulfuric acid.

Methods: This study was an experimental study and chestnut shell *(Quercus brantii Var. persica)* was used as an adsorbent. The effects of pH, contact time, adsorbent dosage, and initial concentration on the adsorption process were evaluated, in a batch scale. The characterizations of the raw and modified adsorbent were investigated by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). Langmuir and Fruindlich isotherm models and pseudo-first order kinetic, pseudo-second order kinetic were evaluated by experimental data.

Results: The results showed that the removal efficiency of p-chloro phenol increased with increasing of the contact time and adsorbent dosage, and had a reverse effect with increasing of pH and p-chloro phenol initial concentration. The maximum adsorption capacity of p-chloro phenol by modified chestnut shell adsorbent was achieved of 3.33 mg/g and the maximum removal efficiency of p-chloro phenol was 87 percent at pH=4. The experimental data were well descripted by Freundlich isotherm (R^2>0.92) and pseudo-second order kinetic (R^2>0.94).

Conclusion: This study showed that the chestnut shell could be effectively used at removal of p-chloro phenol from aqueous solutions. As the chestnut shell is a waste, so it can be applied as an adsorbent for removal of pollutants such as p-chloro phenol.

Keywords: Chestnut shell, Isotherm, Kinetic, P-chloro phenol, Water solution

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.319]